

УДК 621.762: 669.295

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЛИГАТУР ДЛЯ СИНТЕЗА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ПАВЛЕНКО Д. В.¹, *к.т.н., доц.*,
ОВЧИННИКОВА И. А.², *к.т.н., доц.*,
ДАВЫДОВ С. И.¹, *к.т.н., науч. сотр.*,
СКРЕБЦОВ А. А.^{1*}, *мл. науч. сотр.*
КАПУСТЯН А.Е.¹, *науч. сотр.*

¹ 69063, Украина, г. Запорожье, Жуковского, 64. Запорожский национальный технический университет e-mail: nic_tz@ukr.net

² 69006, Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 226 Запорожская государственная инженерная академия

Аннотация. Целью работы было исследовать легирование титановых сплавов получаемых методами порошковой металлургии с применением порошков комплексных лигатур. Выполнен анализ требований к комплексным лигатурам для получения сложнолегированных двухфазных титановых сплавов типа ВТ6 и ВТ3-1 путем синтеза из порошков в твердой фазе. Показано, что наиболее рациональным является использование двойной Al-V и тройной Al-Mo-Cr лигатур, выплавляемых в электродуговой печи в среде защитного газа.

Ключевые слова: лигатура, титановый сплав, порошковая металлургия, синтез, легирующие элементы, интерметаллиды, слиток

ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ЛІГАТУРИ ДЛЯ СИНТЕЗУ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

ПАВЛЕНКО Д. В.¹, *к.т.н., доц.*,
ОВЧИННИКОВА І. А.², *к.т.н., доц.*,
ДАВИДОВ С. І.¹, *к.т.н., науч. сотр.*,
СКРЕБЦОВ А. А.^{1*}, *мл. науч. сотр.*
КАПУСТЯН О.Є.¹, *науч. сотр.*

¹ 69063, Україна, м. Запоріжжя, Жуковського, 64. Запорізький національний технічний університет e-mail: nic_tz@ukr.net

² 69006, Україна, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226 Запорізька державна інженерна академія

Анотація. Метою роботи було дослідити легування титанових сплавів одержаних методами порошкової металургії з застосуванням порошків комплексних лігатур. Виконано аналіз вимог до комплексних лігатур для отримання складнолегованих двофазних титанових сплавів типу ВТ6 і ВТ3-1 шляхом синтезу з порошків у твердій фазі. Показано, що найбільш раціональним є використання подвійної Al-V і потрійної Al-Mo-Cr лігатури, які виплавлено в електродугової печі в середовищі захисного газу.

Ключові слова: лігатури, титановий сплав, порошкова металургія, синтез, легуючі елементи, інтерметаліди, відливка

THE RESULTING COMPLEX LIGATURES FOR SYNTHESIS COMPLEXLY TITANIUM ALLOYS BY POWDER METALLURGY

PAVLENKO D.¹, *к.т.н., доц.*,
OVCHINNIKOVA I.², *к.т.н., доц.*,
DAVUDOV S.¹, *к.т.н., науч. сотр.*,
SKREBTSOV A.^{1*}, *мл. науч. сотр.*
KAPUSTYAN A.¹, *науч. сотр.*

¹ 69063, Ukraine, Zaporozhye, Zhukovsky, 64. Zaporizhzhya National Technical University e-mail: nic_tz@ukr.net

² 69006, Ukraine, Zaporozhye, Lenina ave., 226 Zaporozhye State Engineering Academy

Abstract. The aim was to investigate the doping of titanium alloys produced by powder metallurgy from applying powder complex ligatures. The analysis of the requirements for complex ligatures for complex-type two-phase titanium alloys VT6 and VT3-1 by synthesis of the powders in the solid phase. It is shown that the most efficient is to use a double Al-V ternary and Al-Mo-Cr alloys produced in electric furnace under protective gas.

Keyword. ligatures, titanium alloys, powder metallurgy, synthesis, alloying elements, the intermetallic ingot

Постановка проблемы и ее связь с практическими задачами

В настоящее время перспективным, с точки зрения себестоимости конечных изделий, является получение полуфабрикатов и заготовок деталей газотурбинных двигателей из титановых сплавов путем их синтеза из порошковых материалов – гетерогенных порошковых смесей, состоящих из частиц титановой основы и легирующих частиц. В процессе синтеза из смесей содержащих порошки легирующих элементов, необходимо получить на финальной стадии химически однородный сплав. Это условие является одним из основных для обеспечения высокого уровня механических, физических и служебных свойств синтезируемых сплавов. Также необходимо достичь полной гомогенизации при минимальных температурах синтеза, что определяет экономическую эффективность процесса получения сплава. Так для получения спеченных легированных титановых сплавов, например VT3-1, одновременное присутствие легирующих элементов стабилизирующих α - и β -фазы определяет их взаимное влияние на перераспределение и торможение процессов химической гомогенизации системы. Различия в температурах плавления частиц порошков легирующих элементов также может приводить к образованию дополнительной пористости в процессе консолидации вакуумным спеканием. Перспективным способом легирования титановых сплавов получаемых методами порошковой металлургии является применение порошков комплексных лигатур.

Анализ исследований и публикаций

Анализ работ [1-3] показывает, что синтез сложнолегированных двухфазных титановых сплавов из смеси порошковых компонентов сопряжен с рядом трудностей. При введении в порошковую смесь α и β стабилизаторов в виде двух отдельных порошков, алюминий блокирует перераспределение β стабилизаторов, в связи с чем полной химической гомогенизации материала возможно достичь только путем повышения температуры свыше 1100°C при достаточно длительных выдержках [1]. К тому же, раздельное введение легирующих элементов является сложным с технологической точки зрения. Большое содержание легирующих элементов приводит к усложнению гомогенизационных процессов в порошковой системе, что требует достаточно

длительного времени для получения микроструктурно однородного сплава, а также к повышенному уровню остаточной пористости, в частности, пористости, обусловленной эффектом Френкеля. В работе [4] установлено, что химическая гомогенизация гетерогенной порошковой смеси и залечивание пористости зависят не только от суммарного количества легирующих элементов, но и от их типа. При одновременном наличии в порошковой смеси элементов, стабилизирующих α и β фазы титана, они способны тормозить диффузионное перераспределение друг друга, что может значительно задерживать получение химически однородного сплава. Оказывает влияние и возможное образование жидких фаз при синтезе сплавов, в которых содержатся легирующие элементы, образующие с титаном легкоплавкие эвтектики [5, 6].

Результаты анализа научной литературы позволили установить, что легирующие элементы различных типов желателно вводить не отдельно, а в виде комплексной лигатуры [7]. При этом необходимо устранить проблему образования жидких фаз при спекании, что является одним из основных требований к характеристикам лигатур. Это возможно при использовании порошков лигатур с температурами плавления выше 1300°C.

Существующие на сегодняшний день технологии получения порошков комплексных лигатур по химическому и гранулометрическому составу удовлетворяющих заданному уровню требуют применения сложного и дорогостоящего специального оборудования. Альтернативным методом является механическое дробление слитка лигатуры, однако металлы, которые преимущественно используются для легирования титана пластичны, в связи с чем операция их механического дробления нетехнологична. Таким образом, для реализации технологии получения качественных изделий из титановых сплавов методами порошковой металлургии необходимо использовать комплексные лигатуры отвечающие требованиям комплексности; тугоплавкости и способностью к измельчению в порошок.

Цели и задачи исследования

Целью настоящего исследования являлась разработка технологии получения комплексных лигатур отвечающих ряду специфических требований для синтеза из порошка титана сплавов VT3-1 и VT6

методом твердофазного высокотемпературного спекания. Для достижения указанной цели решались задачи связанные с оптимизацией химического состава лигатур, выбора способа и режимов выплавки обеспечивающего получение однородных по химическому составу отливок.

Материалы и методы исследований

Исследования проводили для лигатур содержащих алюминий марки АД0, ванадий ВнМ-1, молибден МЧ, хром Х-99 (табл. 1). Для приготовления шихты использовали частицы легирующих металлов массой до 10...15 г. Из смеси компонентов приготавливали шихту массой одной порции до 25...30 г.

Таблица 1

Химическая чистота исходных материалов для выплавки лигатур / The chemical purity of the raw materials for melting alloys

Металл	Химическая чистота	Основные примеси
Алюминий АД0	99,5%	Si-0.45%
Ванадий ВнМ-1	99.4%	Al-0.2%, Fe-0.15%, Si-0.2%
Молибден МЧ	99.7%	W-0.1%
Хром Х-99	99%	Al-0.5%, Fe-0.5%

Выплавку слитков лигатур выполняли электродуговым методом в аргоне с использованием лабораторной печи. При исследовании процесса выплавки электродуговым методом в аргоне получали слитки весом до 25...30 г. Получение порошка из слитков лигатур реализовывали путем их размалывания в шаровой мельнице. Использовали фракцию порошка лигатур -63...-100 мкм.

Химический состав выплавленных слитков лигатуры контролировали при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра SPECTRA X-LabPro.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования показали, что все легирующие порошки должны иметь достаточно высокие точки плавления во избежание образования жидких фаз при температурах спекания (до 1250...1350°C). Невыполнение этого требования ведет к формированию пор вследствие жидкофазного спекания, и соответствующего ухудшения характеристик синтезированных сплавов. По этой причине в чистом виде не могут быть использованы порошки легкоплавких элементов (алюминий) и лигатур, а также элементов, образующих с титаном эвтектические расплавы в процессе гомогенизации при спекании - например, железо и марганец. Проблему образования жидких фаз при температурах спекания можно обойти, используя вместо порошков

металлов порошки лигатур с достаточно высокими точками плавления (то есть не ниже 1350°C), что является одним из основных требований к характеристикам лигатур.

Особенности легирующих элементов и их взаимное влияние при гомогенизации системы свидетельствуют о необходимости использовать одну многокомпонентную лигатуру вместо нескольких легирующих порошков, что ускоряет гомогенизацию. Это также снижает себестоимость, поскольку требует выплавки лишь одного слитка вместо нескольких. При выборе химического состава лигатур необходимо также учитывать их способность к измельчению в порошок. Широко известна технология изготовления порошка путем распыления расплава инертным газом или водой [8]. Однако известно, что такая методика требует привлечения сложного специального оборудования, а полученный порошок имеет высокую себестоимость, что резко сужает сферу его возможного использования. Другим путем получения порошка является механическое измельчение слитков лигатур. Это относительно дешевая технология, однако здесь важную роль играют механические свойства слитков. Поскольку металлы, которые преимущественно используются для легирования титана, в том числе, для создания сплавов ВТ6 и ВТЗ-1 (алюминий, ванадий, молибден, хром), достаточно пластичны, то получить из них порошок необходимой дисперсности путем размала проблематично, или вовсе невозможно. В то же время, при выплавке лигатур из нескольких компонентов наличие хрупких интерметаллидных соединений в соответствующих системах создает возможность легкого измельчения материала. В этом случае, однако, необходимо учитывать прочность соответствующих соединений, поскольку высокопрочные интерметаллидные соединения требуют достаточно интенсивного и длительного измельчения, при этом создается опасность их загрязнения примесями.

Алюминий, который входит в состав обоих исследованных сплавов, может быть введен в порошковую смесь в виде лигатур системы Ti-Al. В этой системе существует 4 интерметаллидных соединения, среди которых наиболее привлекательным является соединение TiAl. Этот интерметаллид имеет относительно высокую концентрацию алюминия, является хрупким и имеет достаточно высокую точку плавления. Однако, недостатком его с точки зрения цели данной работы является достаточно высокая прочность, что может затруднить измельчения слитка. Кроме того, как уже было упомянуто, более рациональным является одновременное присутствие в лигатуре не только алюминия, а всех легирующих элементов.

Таким образом, выбранные лигатуры должны отвечать таким требованиям как комплексность (многокомпонентную), иметь высокие температуры плавления (не ниже 1250...1350°C), обладать способностью к измельчению в порошок. Учитывая

требования к лигатурам, для выбора систем легирования и химического состава лигатур были проанализированы фазовые диаграммы алюминий - ванадий, а также алюминий-молибден и алюминий-молибден-хром.

Анализ диаграммы Al-V показал, что в данной системе существует ряд интерметаллидов при концентрациях ванадия до 55%, что обуславливает хрупкость и хорошую способность к измельчению этих составов в порошок. При этом, наиболее привлекательные концентрации ванадия 40...55%, поскольку такие составы имеют достаточно высокую точку образования жидких фаз (1360°C). В связи с этим наиболее приемлемым для выплавки является состав лигатуры 60% Al-40% V, соответствующий сплаву ВТ6. Кроме ванадия, были рассмотрены системы с такими β -стабилизаторами, как молибден и хром, которые входят в сплав ВТ3-1 и других широко распространенных в авиационной отрасли титановых сплавов ВТ22 (Ti-5Al-5V-5Mo-1Fe-2Cr), ВТ16 (Ti-2Al-5V-5Mo), LCB (Ti-6.8Mo-1.5Al-4.5Fe), Те-5553 (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr).

Система Al-Mo характеризуется наличием ряда интерметаллидов, точка образования жидких фаз которых составляет порядка 700°C при соотношении компонентов, отвечающих сплаву ВТ3-1, и повышается до примерно 1500°C с большим содержанием молибдена. Система Mo-Cr имеет неограниченную взаимную растворимость элементов и состоит из непрерывного ряда твердых растворов, пластичность которых затрудняет их измельчение. В связи с этим выплавлять лигатуры данных систем было признано нецелесообразным.

Значительный интерес представляет выплавка тройной лигатуры Al-Mo-Cr, что соответствует сплаву ВТ3-1. Система Al-Mo-Cr, к которой относится лигатура данного состава, в настоящее время мало исследована. В частности, рассчитан лишь ряд изотермических сечений при 2227°C, 2027°C, 1227°C и 727°C в системе Al-Mo-Cr (рис. 1). Согласно этим данным лигатура, состав которой соответствует сплаву ВТ3-1, должна состоять из смеси твердого раствора и интерметаллидов Mo-Al и Cr-Al.

В результате анализа особенностей гомогенизации многокомпонентных систем и анализа двух- и трехкомпонентных фазовых диаграмм было принято решение не использовать для получения титановых сплавов смеси лигатур, а выплавить 2-х и 3-х компонентные лигатуры систем V-Al и Al-Mo-Cr, которые напрямую соответствуют составам сплавов ВТ6 и ВТ3-1.

Таким образом исследовали технологию выплавки бинарной лигатуры 60% Al-40% V; и тройной лигатуры 63% Al-26% Mo-11% Cr. (рис. 2). Полученные лигатуры соответствуют набору легирующих элементов, обеспечивающие получение сплавов ВТ3-1 и ВТ6 на основе порошков титана.

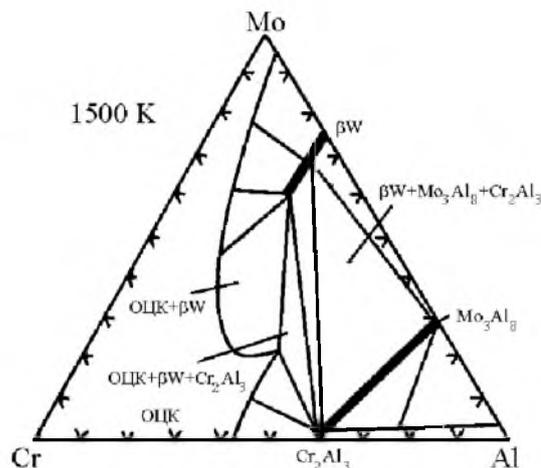


Рис. 1 – Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al-Mo-Cr при 1227°C / isothermal section of the phase diagram of the system Al-Mo-Cr at 1227°C [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

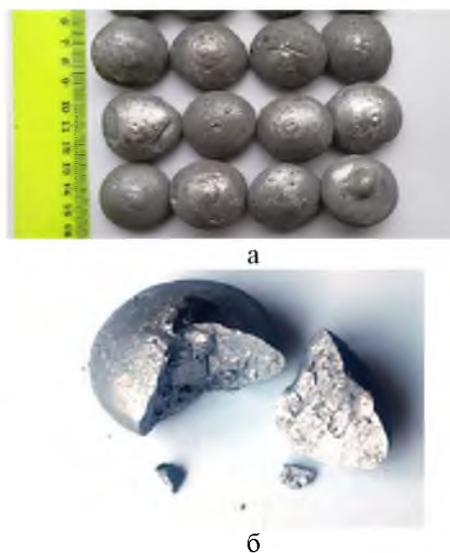


Рис. 2 – Общий вид (а) и макроструктура (б) слитка лигатуры / General view (a) and the macrostructure (b) the ingot ligatures

Апробация режимов выплавки слитков лигатур показала, что в процессе выплавки шихта состава 60%Al-40%V полностью плавится уже при первом переплаве, несмотря на разницу в точках плавления алюминия и ванадия. В то же время шихта, в которой значительную часть составляет тугоплавкий молибден, остается неоднородной с не проплавленными частицами молибдена. Для полного расплавления частиц молибдена необходимо относительно длительное нагревание (1.5...2 мин.) и многократный переплав.

Проведенные исследования показали, что для достижения достаточной однородности сплавов и во избежание не проплавленных областей в структуре слитков необходим пятикратный переплав. Все

слитки для достижения необходимой однородности подвергали 5-ти кратному переплаву. Исследование макроструктуры полученных слитков позволило установить ее однородность.

Химический состав полученных слитков соответствовал заданному составу, определяемому составом исходной шихты. Установлено, что при переплаве электродуговым методом наблюдается незначительная потеря (до 2...5%) легкоплавких и летучих элементов (табл. 2). В составе слитка в небольших концентрациях присутствуют примеси, которые, вероятно, являются следствием контакта металла с технологической оснасткой, а также их наличием в исходных материалах. Содержание остальных примесей в слитках не превышало 0,01%.

Таблица 2

**Химический состав слитков лигатуры сплава
BT6 / The chemical composition of the alloy ingots
ligatures BT6**

Химический элемент	Концентрация, %	Погрешность, %
Алюминий	60,65	0,04
Ванадий	37,21	0,03
Кремний	0,66	0,002
Сера	0,14	0,0002
Железо	0,1	0,0007
Медь	0,07	0,0005

На основании проведенных исследований установлено, что технология выплавки слитков лигатур основанная на аргонодуговом переплаве смеси порошковых компонентов является

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ
/ REFERENCES**

1. О.М. Ивасишин, А.П. Шпак, Д.Г. Саввакин. Экономичная технология получения титановых деталей методом порошковой металлургии. Материалы Международной конференции «Титан-2005 в СНГ» (Киев, 22-25 мая 2005), Межгосуд. Ассоц. «Титан», 2005, с.322-330.

OM Ivasishin, AP Shpak, DG Savvakina. Cost-effective technology for producing titanium components by powder metallurgy. Proceedings of the International conference "Titan 2005 in the CIS" (Kiev, May 22-25, 2005), Mezghosud. Assoc. "Titan", 2005, s.322-330.

2. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, Ф. Фроес, В.С. Моксон, К.А. Бондарева. Синтез сплава Ti-6Al-4V с низкой остаточной пористостью методом порошковой металлургии // Порошковая металлургия – 2002. – №7-8, – С.54-64.

OM Ivasishin, DG Savvakina, F. Froes, VS Moxon, KA Bondarev. Synthesis alloy Ti-6Al-4V with low residual porosity powder metallurgy // Powder metallurgy - 2002. - №7-8, - S.54-64.

3. О.М. Ивасишин, А.П. Шпак, Д.Г. Саввакин. Экономичная технология получения титановых деталей методом порошковой металлургии / «Титан», №1, – 2006. – С.31-39.

OM Ivasishin, AP Shpak, DG Savvakina. Cost-effective technology for producing titanium components by powder metallurgy / "Titan", №1, - 2006. - S.31-39.

приемлемой для выплавки лигатур различного состава, в том числе, для лигатур, состав которых соответствует легирующим элементам, содержащихся в титановых сплавах BT6 и BT3-1. При этом обеспечивается требуемый химический состав слитка и равномерность распределения элементов.

В результате дробления слитков получали порошок лигатуры пригодный для легирования порошков титана. Для исключения возможности окисления частиц порошка лигатуры размалывание выполняли непосредственно перед смешиванием с порошком титана.

Выводы и перспективы дальнейших исследований.

На основании проведенных исследований установлено, что для получения лигатур сложнолегированных титановых сплавов оптимальной, с точки зрения свойств и технологичности процесса выплавки лигатур, является выплавка двойной Al-V и тройной Al-Mo-Cr лигатур, состав которых напрямую отвечает системам легирования титановых сплавов BT6 и BT3-1. Оптимальным методом выплавки лигатур, обеспечивающий равномерность распределения химических элементов является электродуговой переплав в среде аргона. По разработанной технологии получены экспериментальные образцы лигатур, которые показали достаточную однородность макроструктуры и хорошую способность к измельчению в порошок.

4. O.M. Ivasishin, D. Eylon, V. Bondarchuk, D.G.Savvakina. Diffusion during Powder Metallurgy Synthesis of Titanium Alloys. Defect and Diffusion Forum, Vol. 277 (2008) pp. 177-185.

O.M. Ivasishin, D. Eylon, V. Bondarchuk, D.G.Savvakina. Diffusion during Powder Metallurgy Synthesis of Titanium Alloys. Defect and Diffusion Forum, Vol. 277 (2008) pp. 177-185.

5. О.М. Ивасишин, А.П. Шпак, Д.Г. Саввакин. Экономичная технология получения титановых деталей методом порошковой металлургии. Материалы Международной конференции «Титан-2005 в СНГ» (Киев, 22-25 мая 2005), Межгосуд. Ассоц. «Титан», 2005, с. 322-330.

OM Ivasishin, AP Shpak, DG Savvakina. Cost-effective technology for producing titanium components by powder metallurgy. Proceedings of the International conference "Titan 2005 in the CIS" (Kiev, May 22-25, 2005), Mezghosud. Assoc. "Titan", 2005, p. 322-330.

6. O.M. Ivasishin, D.G. Savvakina, X.O. Bondareva, O.I. Dekhtyar, in: Proceedings of 10th World Conf. on Titanium "Ti-2003" (Hamburg, Germany, 13-18.07.2003), Wiley VCH, Germany, 2004.

7. Івасишин О. М. Вплив способу легування на мікроструктуру і властивості сплаву Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, синтезованого методом сумішей порошкових компонентів [Текст] \ О. М. Івасишин, Д. Г. Саввакін, М. В. Матвійчук, О. Г. Моляр // Науковий виступ НТТУ "КіП". – 2009. – №4. – С. 79-84.

Ivasishin About M .. Vpliv method of leguvannya on mikrostrukturu i vlastivosti alloy Ti-5Al-5V-5Mo-Zr, sintezovanogo method sumishey powder komponentiv [text] \ O M. Ivasishin. DG SavvakIn. MV Matviychuk, OG Molar \ Naukova Venue NTU "KPI". - 2009. - №4. - S. 79-84.

8. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов и др.; под ред. Ю.В. Левинского. - М: ЭКОМЕТ, 2005.-520 с.

Metal powders and powder materials: a handbook / BN Babich, EV Vershinin, VA Glebov, etc .; Ed. Y. Levinsky. - M: ECOMET, 2005.-520

9. Caufman L., Nesor H., Calculation of Superalloy Phase Diagrams. Part II, Met. Trans., 5, 7 (1974) p. 1623-1629.

10. Vydehi Arun Joshi. Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features / Vydehi Arun Joshi. – London: New York: Taylor & Francis Group, 2006. – 227 p.

Статья рекомендована к публикации докт. техн. наук, проф. В. И. Большаковым (Украина); докт. техн. наук, проф. Д. В. Лаухиным (Украина)

Поступила в редколлегию 21.01.2015

Принята к печати 24.03.2015